



TITLE:

ソフトマターに於ける異常小角散乱 : 所謂Fischer Clusterについて(第48回物性若手夏の学校(2003年度), 講義ノート)

AUTHOR(S):

川崎, 恭治

CITATION:

川崎, 恭治. ソフトマターに於ける異常小角散乱 : 所謂Fischer Clusterについて(第48回物性若手夏の学校(2003年度), 講義ノート). 物性研究 2004, 81(5): 785-792

ISSUE DATE:

2004-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97745>

RIGHT:

ソフトマターに於ける異常小角散乱 ——所謂 Fischer Cluster について——

川崎恭治

福岡工業大学 エレクトロニクス研究所*

1 はじめに

本来ならばここには講義の題目である ” 過冷却液体及びガラス転移の物理 ” について書くべきである。所が私が昨年 11 月京大で行った集中講義の記録が ” 臨界現象・相転移のダイナミクス・ガラス転移 ” という題で物性研究誌に出た [1]。夏の学校で話す事との重なりは避けられない。類似の内容のものを同じ雑誌に 2 度出すわけには行かないので過冷却液体及びガラス転移に関わりを持つ少し異なったテーマについて書くことにした。

2 事の起こり

水の様な液体は通常透明である、即ち水に光を当ててもその表面で反射、屈折をするが水の内部ではそのまま真っ直ぐに進む。しかし精密に見れば水の内部でも極く僅かであるが光は散乱する。それは、熱運動に起因する密度の揺らぎが残るからである。光の散乱強度は、1 成分系では媒質の局所的揺らぎの大きさの 2 乗平均に比例する。後者は平衡統計物理の定理により等温圧縮率 K_T に比例する。考えている (開いた) 系の体積を V 、平均密度を ρ 、絶対温度を T とすると系に含まれる粒子数の揺らぎ ΔN の 2 乗平均は

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = V \rho^2 k_B T K_T \quad (2.1)$$

これは実験でも容易に検証可能である。所が、この明白と思われる公式が与える散乱強度よりも桁違いに大きな散乱が観測された例が時折報告されている。先ず半世紀以上も前に高分子ガラスでこの様な異常小角散乱が報告されている [2]。これも古い事であるが [3]、高分子の準希薄溶液について同様な報告がある。ここで主題となるガラス形成物質の異常小角散乱については E. Fischer のグループが 1989 年頃から精力的に追求している。その他高分子電解質溶液で塩濃度の低い溶媒の場合異常小角散乱が観測されている [5]。塩濃度の低い溶媒とは高分子の静電相互作用が遮蔽されないと云う意味である。これらは空間的に不均一な構造ができている事によるもので構造の長さのスケールは異常小角散乱の角度分布から推定できる。ガラス形成物質では数百オングストロームから 2-3 千オングストロームに達する。また同じ系で同じ状態 (温度、圧力など) でも異常小角散乱が常に観測されるとは限られない。このような事から

*連絡先: 〒 811-0215 福岡市東区高美台 4 丁目 37-9、電、ファックス: 092-607-4022、
電子メール: kawasaki@athena.ap.kyushu-u.ac.jp

これらの観測はたまたま資料に混在していた〈ごみ〉の様な副次的原因によるものとされてきた。そのごガラス形成物質については前述の Fischer グループの多年にわたる注意深い研究によって全てが〈ごみ〉である可能性は否定されている [6]。勿論ガラス状態は一般に非エルゴード的で空間的に不均一であるから熱平衡状態の関係 (2.1) が成り立つ必要はない。しかしガラスで問題になる不均一性のスケールはせいぜい数十オングストローム程度であるから [8, 9]、ここで考えている 2-3 千オングストロームの構造とは別にする。

一方異常小角散乱ではないがそれと関連するかもしれない次の様な現象がある。

- ポリスチレンの様な高分子の熔融体を 15 乃至 100 ミクロンの厚さを持つ狭い間隙に閉じ込める。間隙の壁面で高分子が滑らない様にした状態で壁を間隙に平行に周期的に振動させて高分子の粘弾性を計る。間隙の厚さと温度を色々変えると或る領域で弾性固体として振る舞う [7]。これは高分子熔融体の中にミクロン程度の力学的に繋がった領域ができていた事を意味する。異常小角散乱の場合とは長さにスケールが全くことなる事に注意。
- 成長している結晶の表面から数ミクロン程度の距離にある液体からの光散乱から数千オングストローム程度の空間構造が見いだされた [10]。
- 極低温の結晶 ナトリウムの様な単純な金属や構造相転移を示す非金属でこれまで予想されなかった、低温でのメソスケール空間構造の存在が見出されている [11]。

これまで述べた事は液体論や固体物理の教科書には出てこない。我々の理解が相当に進んだと思われるこれらの分野で、まだ皆目見当がつかない問題があることは驚きである¹。以下ではガラス形成物質を中心にしてこの問題の現状を見てみよう。

先ず、これは今までガラス形成物質で見出された異常小角散乱の特徴を概観する [6]。

1. 温度を下げて行くにつれて散乱強度の等方的成分の小角部分が (2.1) を超えて急激に増大する²。例えば図 1 ([6] の Fig. 7)³ を見よ。
2. 散乱強度は散乱角、(または散乱端数 q) に強く依存する。例えば図 2 ([6] の Fig. 8)。これらは Ornstein-Zernike 型関数 $\frac{1}{1+\xi_{OZ}^2 q^2}$ または Debye 型関数 $\frac{1}{(1+\xi_D^2 q^2)^2}$ を用いて解析される。ここで ξ_{OZ}, ξ_D は夫々の場合の散乱体の揺らぎの相関距離である。これらは数百から 2, 3 千オングストロームに及ぶ。
3. 動的散乱によって揺らぎのダイナミクスが観測された。揺らぎは、非保存量に特有な緩和型ではなく保存量に特徴的な拡散型になった。即ち端数 q の揺らぎは拡散係数を D として $\exp(-Dq^2 t)$ の様に変化する。図 3 ([6] の Fig. 14) を見よ。
4. 散乱に寄与する揺らぎは非エルゴード的である。資料のある固定された小領域からの散乱は場所によってバラツキが大きい。

¹ これに関連して準結晶の発見が思い起こされる。それまでの結晶学やアモルファス固体の常識では考えられなかった、周期性はもたないがランダムではない物質の集合形態の存在が見出された。ガラス形成物質やソフトマターは最初準結晶が見出された合金よりも一般に複雑な分子構造をもっている。従ってこれらの物質が今まで考え及ばなかった全く新しい凝集形態を示す可能性は充分考えられる。

² 光散乱強度のなかで polarized scattering の成分を I_{HH} 、depolarized scattering の成分を I_{HV} と書くと、等方的成分は $I_{iso} = I_{HH} - \frac{4}{3}I_{HV}$ となる。

³ 本稿では図を取り入れることが出来ないなのでこの様に原論文の図を引用し 順番に番号をつける。

5. 急激な温度変化に伴う揺らぎの生成、消滅は指数関数に従う。但し変化の速度は3. で述べた揺らぎの変化のレートより百万倍かそれ以上遅い。図4 ([6] の Fig. 11) を見よ。

上に箇条書きした特徴は1993年ころには知られていたが、その後の進歩で更に次の点が明らかになった：

- 図1ではX線小角散乱の領域と光散乱の領域の間にギャップがあったがシンクロトロン光の散乱によってこの2つの領域が連続的に繋がった。図5 ([12] の Fig. 3) をみよ。それによるとこの中間領域の散乱強度は $q^{-D'}$ に比例し $D' \approx 2.24$ である。これは、実空間での散乱を齎すゆらぎの相関がギャップの領域では $\frac{1}{r^{d-D'}}$, ($d=3$, 空間次元) となり、散乱体がフラクタル次元 $D = 2 + d - D' \approx 2.74$ で分布している事を意味する。これは2相分離に特有なシャープな界面の存在による Porod 則 $\propto q^{-d-1}$ に従う散乱とは異なる。
- OTP⁴ は典型的な弱い (fragile) ガラス形成物質で融点は328.5 °Kである。これを室温で結晶化し344 °Kで融解し更に室温まで過冷却する。その際クラスターが現れる。一方資料を精製する際常に融点以上に保ち、また344 °Kで数時間アニールして結晶を完全に排除する。これを過冷却した資料にはクラスターが現れない。もしこの過程で結晶の痕跡が僅かでもあればクラスターが現れる。詳細については [13] 参照。
- クラスターがあるかないかによってガラスのメインな構造緩和、特にアルファ緩和が影響を受けることはない [15]。
- 異常小角散乱が現れる系で揺らぎのスペックルパターンが観測された。その写真を図6 ([14] の Fig. 3 (a), (b)⁵) に示す。このスペックルパターンは分程度の時間で揺らいでいる。
- PMpTS⁶ と略称される高分子系では摂氏90度がクラスターの一種の“融点”になり、それより上の温度では異常小角散乱は観測されない [16]。
- 異常小角散乱が観測された系はガラス転移をも示す。

これまで述べてきた様な事実は凝縮系に関する理解が格段に進歩した現在でも我々の理解を阻んでいる。

ここで、この現象が如何にデリケートであるかをしめすエピソードを述べる。筆者が9年ほど前にKonstanz大学に滞在していた頃のことである。私のホストであったJ. Jäckle教授はFischer clusterに大層興味を持っておられた。しかしこの現象が本物であるかどうか疑問がもたれていた。そこで、この問題を精力的に追求していたFischer教授のいるMainz大学のグループのAdam Patkowski氏をKonstanzに招待された。かれが持ってきたサンプル（確かOTPであったと記憶している）をKonstanz大学の実験家に渡して異常小角散乱の観測を試みた。ところが全く見えなかった。そこで彼等が云うには資料がMainzからKonstanzまで車で揺られている間に変質したのであろうと。汽車はこの間に横たわるSchwarzwaldの山々の曲がりくねった線路をを3 - 4時間かけて通ってくる。実験では見えなかったがAdamがもってきたビデオによってスペックルパターンの動きを実時間で見る事が出来た。その一部については図6をみよ。

⁴ ortho-terphenyl

⁵ (a) はクラスターがある状態、また (b) はない状態である。

⁶ poly(methyl-*p*-tolyl-silohexane)

3 説明の試み

3.1 フラストレーションによって生じたクラスター

過冷却液体では局所的に結晶よりも低いエネルギーを持つ構造の可能性は古くから指摘されている。たとえば Lennard-Jones 液体では局所的に 4 個の原子が正四面を作る構造がより安定である。しかしこの構造は無限に広がった 3 次元空間を隙間なく詰めることができない。無理に詰めると、その為に生じた弾性エネルギー密度が発散してしまう。実際には低エネルギーを持つ領域が弾性エネルギーと釣り合う大きさにまで成長して止まる⁷。この理論ではクラスターの自由エネルギーをクラスター (ドメイン) 間の相互作用が無視できるとき次の様に仮定する [17]。

$$f = \sigma v^{\frac{2}{3}} - \tau v + \varepsilon v^{\frac{5}{3}} \quad (3.2)$$

ここで v はドメインの体積、 σ の項はドメインの表面エネルギー、 τ の項は局所エネルギー密度の減少による分、 ε の項は弾性エネルギーである。 σ と ε を固定して τ を大きくして行くと f を極小にして決まるドメインは、はじめ大きさゼロから出発しある所で準安定な有限の大きさになる。更に大きくして行くと安定なクラスターが現れる。この議論だけからこれらを 2-3 千オングストロームに達する Fischer クラスターと直接結びつける必然性は出てこない。そこでこの立場ではこれらのクラスターが更に集合して超クラスターをつくりそれが Fischer クラスターであると考え。各クラスターは表面エネルギー、即ち (3.3) の第一項、を持っており、クラスターの集合によって表面エネルギーが減少すると考える。

3.2 Bakai-Fischer のアイデア

これについての詳細は [19]。過冷却液体には分子が動きやすい流体的領域と動きにくい固体的領域が数十オングストローム程度のスケールで共存していると考え。これがガラス転移点に於ける比熱の山 (Schottky 型アノマリー) や動的不均一性を引き起こすと見なす。低温では領域間の界面エネルギーによってこの様なドメイン構造は生じにくいが高温になると複雑なドメイン構造によるエントロピーの利得がある。ここで現れる多数のドメインの集合がフラクタル構造をもつと見なす。そのときこのランダムな集合の相関が $r^{D'-3}e^{-r/\xi}$ であらわされる。ここで ξ はフラクタル構造の長距離カットオフである。

この考え方の基本にあるものは、先ずなんらかの理由で過冷却液体に空間的に不均一な構造ができるという仮定である。上でも触れたように過冷却液体では流動的な状態とアモルファス固体的な状態が共存し、温度をあげると臨界温度に達するとする。静的にみればアモルファス固体と液体の区別はないから、この考えは最近注目されている液体-液体相転移 [20] に繋がる。こうして出来た構造を primary clusters と呼ぶとこれらの集合が高次の構造を作り (secondary clusters)、これが異常小角散乱の原因であるとする。これは大変尤もらしいアイデアで、本稿でも紹介した様に他にも似た試みがあるが決定版はない。特に前項 3. で述べた拡散型のダイナミクスとは直接つながらない。なぜなら普通拡散則に特有とされる保存量が見当たらないからである。

⁷ こうしてできたドメイン構造と次の小節で出てくる動的不均一領域とは同程度の大きさであるにしても、その関係は明らかではない。

3.3 2 秩序変数理論

1 成分液体の秩序変数として普通は密度を採用する。しかし水の様に水素結合による異方的分子間力があると異方的な局所構造をもつ [21]。これを記述する新たな秩序変数を導入する。この 2 秩序変数系は液体-相転移の他に液体-液体相転移とそれに付随した臨界点を持つ。この臨界点近傍では密度の揺らぎに相関距離の長い成分が現れる。この理論で保存料は密度変数だけである。2 変数の運動方程式は 2 つの固有モードを持ちそのうちの 1 つは長波長領域で拡散的に振舞う。したがって密度変数は長時間で拡散的に振舞う成分をもつ。

3.4 位相力学の応用

これは長時間安定な空間的不均一構造が存在すると仮定したときその時間変化が保存量がなくとも拡散方程式にしたがう事を一般的に議論する [18]。元々 Rayleigh-Bénard 対流で安定なロールパターンができた時ロールが元の安定な状態から少しずつ試みて元に戻る運動をパターンの位相で見ると、それが拡散方程式で記述されると云うものである。この時には、これに結びついた自明な保存量は見当たらない。大事なことは不均一なパターンは状態の併進対称性を自発的に壊すことである。パターンを最も安定な状態から少しずつずらすと元の戻る運動は変形の位相について拡散方程式で記述される。より具体的にするためにここで云う安定なパターンがあるスカラ関数 $S(\mathbf{r})$ で表されるものと考え、これに $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ で表される微小変位を加える： $S(\mathbf{r}) \rightarrow S(\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}, t))$ 。

今 $S(\mathbf{r})$ の運動が GL 自由エネルギー汎関数 $H(\{S\})$ でドライブされるとして次の運動方程式を仮定する：

$$\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r}' \Omega(\mathbf{r}\mathbf{r}', t; \{S(t)\}) \frac{\delta H(\{S(t)\})}{\delta S(\mathbf{r}', t)} \quad (3.3)$$

ここで空間的な非局所性は入れたが記憶効果はないとした。 $\Omega(\mathbf{r}\mathbf{r}', t; \{S(t)\})$ は非負値積分核で Onsager 相反定理から $\Omega(\mathbf{r}\mathbf{r}', t; \{S(t)\}) = \Omega(\mathbf{r}'\mathbf{r}, t; \{S(t)\})$ になる。 $S(\mathbf{r})$ が安定パターンであると云うことはここでは $\frac{\delta H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r})} = 0$ を意味する⁸。そうすると、 $S(\mathbf{r})$ からの微小な変化 $\delta S(\mathbf{r}, t)$ に対する線形運動方程式は

$$\frac{\partial \delta S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \Omega(\mathbf{r}'\mathbf{r}'', \{S\}) \frac{\delta^2 H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r}'') \delta S(\mathbf{r}')} \delta S(\mathbf{r}', t) \quad (3.4)$$

或いは、 $\Omega(\mathbf{r}\mathbf{r}'; \{S\})$ の逆 Ω^{-1} の存在を仮定すると

$$\int d\mathbf{r}' \Omega^{-1}(\mathbf{r}\mathbf{r}'; \{S\}) \frac{\partial \delta S(\mathbf{r}', t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r}) \delta S(\mathbf{r}')} \delta S(\mathbf{r}', t) \quad (3.5)$$

これに $\delta S(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla S(\mathbf{r})$ を代入して

$$\int d\mathbf{r}' \Omega^{-1}(\mathbf{r}\mathbf{r}'; \{S\}) \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}', t)}{\partial t} \cdot \nabla' S(\mathbf{r}') = - \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r}) \delta S(\mathbf{r}')} \mathbf{u}(\mathbf{r}', t) \cdot \nabla' S(\mathbf{r}') + \dots \quad (3.6)$$

を得る。ここで \dots は $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ で表せない早く変化する部分である。この式の両辺に $\nabla S(\mathbf{r})$ をかけて

$$\int d\mathbf{r}' \hat{\mathbf{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \{S\}) \cdot \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}', t)}{\partial t} = - \int d\mathbf{r}' \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \{S\}) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}', t) + \dots \quad (3.7)$$

⁸ これは熱平衡状態を意味するものではない。熱平衡とは十分時間が経過すれば、 $S(\mathbf{r})$ の確率分布がボルツマン分布 $e^{-\beta H(\{S\})}$ で与えられると云う事でその為には運動方程式に熱揺らぎの項を付け加えておかねばならない。

ここで導入されたテンソル関数 $\hat{\mathbf{W}}, \hat{\mathbf{E}}$ は

$$\hat{\mathbf{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) \equiv \Omega^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) \nabla S(\mathbf{r}) \nabla' S(\mathbf{r}'), \quad \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) \equiv \frac{\delta^2 H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r}) \delta S(\mathbf{r}')} \nabla S(\mathbf{r}) \nabla' S(\mathbf{r}') \quad (3.8)$$

次に進むために基本的な仮定をする：安定パターン $S(\mathbf{r})$ は位相場 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ はが変化する空間スケールよりもずっと短いスケールでランダムに変化すると考える。そこで方程式 (3.7) をその中間のスケールで粗視化する。更に $\Omega^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\})$, $\frac{\delta^2 H(\{S\})}{\delta S(\mathbf{r}) \delta S(\mathbf{r}')}$ の非局所性のスケールも粗視化のスケールに比べて充分短いとする。粗視化の後でそれよりも十分長い位相場のスケールで見ることになると、 $\hat{\mathbf{W}}, \hat{\mathbf{E}}$ はその局所的な形 \mathbf{W}, \mathbf{E} のものになる。ここで更にランダムパターンの現れる確率が等方一様であるとする、

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{W}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) &\rightarrow \mathbf{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv W \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) &\rightarrow \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv -E_{\parallel} \nabla \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - E_{\perp} (\nabla \nabla - 1 \nabla^2) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで $\mathbf{1}$ は単位テンソルで、 W, E_{\parallel} および E_{\perp} は正の定数である。上の第2式は以下の考察による。

$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{2} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \{S\}) \mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}')$ はゆるやかな変形 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ に伴う自由エネルギーの増加である。しかし空間的に一様な変位に伴う自由エネルギーの増加はゼロでなければならない。従ってこの変化は $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ のグラジエントを含む。回転不変性から、再低次では (3.9) の第2式になる。(3.9), (3.8) を (3.7) に代入すると $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 縦成分 $u_{\parallel}(\mathbf{r})$ 横成分 $u_{\perp}(\mathbf{r})$ 夫々にたいして拡散方程式を得る：

$$\frac{\partial u_{\parallel}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\parallel} \nabla^2 u_{\parallel}(\mathbf{r}, t), \quad \frac{\partial u_{\perp}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{\perp} \nabla^2 u_{\perp}(\mathbf{r}, t) \quad (3.10)$$

2つの拡散係数は

$$D_{\parallel} = \frac{E_{\parallel}}{W}, \quad D_{\perp} = \frac{E_{\perp}}{W} \quad (3.11)$$

この議論では拡散則は保存量の存在に結びつかない。不均一な空間パターンの発生によって連続な併進対称性が自発的に破れたことによる遅い運動モードがここでは拡散という形をとる。これは完全に散逸的な場合の南部-Goldstone モードの一種である。

ここで述べた純粋な拡散則が成り立つためには2つの長さのスケール、即ちパターンの相関距離と変位 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ のスケールが完全に分離している必要がある。実験が示す様にパターンがフラクタル的で相関距離が伸びていればこの条件は危うい。事実拡散則からずれも観測されている。図6 ([19] の Fig. 8) に PDE⁹ と呼ばれる物質の例をしめした。緩和レートは $Dq^2 + D'q^4$, $D'/D = (75\text{nm} \pm 15\text{nm})^2$ でフィットできる。

3.5 有限な寿命を持った回転及び併進パターンの現象論

ネマチック液晶では球形でない分子の向きがある方向に揃う為に特有の光学的異方性を示しディスプレイとして使える。しかし分子が立方体的或いは正12面体的な高い対称性を持つと、例えば分子が全体として揃っても光学的異方性は示さない。しかしマクロな運動法則は等方的液体のそれと異なる。光散乱の端数ベクトル回りの回転角は巨視変数の一つでその時間変化は拡散則に従う [23]。Fischer cluster [6] のダイナミクスはこの様な考えと矛盾しない。しかし静的

⁹ phenolphthalein-dimethylether

な異常小角散乱の説明にはならない。その一方で普通の液体でも構造緩和時間が長くなると固体的な性質をしめす。この場合には局所的変形テンソルが余分のマクロな自由度として入ってくる。高分子の薄い層がしめす固体的な振る舞い [7] はこちらに近いかも知れない。しかしこれらの議論は未だ推測の域をでない [22]。

4 おわりに

本稿では古くから知られている謎の実験事実に焦点をあてて説明した。現代の物性物理ではこの様なことは稀である。このようなものを追求しても何も出てこないことが多いが全く新しい展望が開ける可能性が無きにしもあらずである。

参考文献

- [1] 川崎恭治:「臨界現象・相転移のダイナミクス・ガラス転移」(講義ノート, 記: 南 暁彦) 物性研究 2003年7月号 (Vol. 80 No. 4、503ページ)
- [2] P. Debye and A.M. Buche, J. Appl. Phys. **20**, 518 (1949)
P. Debye H.R. Anderson, and H. Brumberger, J. Appl. Phys. **28**, 679 (1957)
- [3] H. Benoit and C. Picot, Pure Appl. Chem. **12**, 545 (1966)
- [4] E. Fischer, Ch. Becker, J.-U. Hagenah and G. Meier, Prog. Colloid Polym. Sci. **80**, 198 (1989)
- [5] A. Patkowski, E. Gulari, and B. Chu, J. Chem. Phys. **73**, 4178 (1979)
- [6] E.W. Fischer, Physica A **201**, 183 (1993)
[要約] 1993年までの異常小角散乱の実験の解説
- [7] D. Colin and P. Martinoty, Physica A **320**, 235 (2002)
- [8] H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids **243**, 81 (1999)
- [9] M.D. Ediger, Ann. Rev. Phys. Chem. **51**, 99 (2000)
- [10] S. Di Nardo and J.H. Bilgram, Phys. Rev. B **51**, 8012 (1995); R. Steininger and J.H. Bilgram, J. Cryst. Growth **112**, 203 (1991)
- [11] Pobel, Okazaki?
アルカリ金属のようなありふれた金属も micro Kelvin のような極低温ではガラスに特有な比熱を示すことを Physics Today に書かれた Pobel の解説でよんだ記憶がある。またチタン酸バリウムのような構造相転移を示す物質で低温で不均一構造があるらしいと言う話を岡崎篤氏から聞いた。これらは共に10年以上前のことで現在関係する文献を見つけるのは困難である。
- [12] A. Patkowski et al, Phys. Rev. E **61**, 6909 (2000)

- [13] A. Patkowski et al, Phys. Rev. E **63**, 061503-1 (2001)
- [14] A. Patkowski et al, Phys. Rev. E **64**, 031503-1 (2001)
- [15] T. Kanaya et al, Macromolecules **28**, 7831 (1995)
- [16] T. Kanaya et al, Acta Polymer. **45**, 137 (1994)
- [17] S.A. Kivelson et al, J. Chem. Phys. **101**, 2391 (1994)
- [18] K. Kawasaki, Physica A **217** , 124 (1995)
- [19] E.W. Fischer et al, J. Non-crysta. Solids **307-310**, 584 (2002)
- [20] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids – Concepts and Principles* Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1996 第4章
- [21] F. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L159 (1999)
- [22] H. Brand and K. Kawasaki, Physica A **324**, 484 (2003)
- [23] M. Liu, Phys. Rev. A **24**, 2720 (1981)
- [24] N.Tanio, Y. Koike, and Y. Ohtsuka, Polymer J. **21**, 259 (1989)
[要約] 光ファイバーに使われる高分子 (PMMA など) の異常小角散乱の実験的研究。それぞれの系のガラス転移温度以上の温度で長時間 (例えば 9 6 時間) 熱処理をした資料では異常小角散乱が消滅した。